

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.2.1 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

#### ПО ТЕМЕ:

Создание новых кислородпроводящих твердых электролитов на основе оксида висмута  
(Заключительный)

Зав.кафедрой

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Екатеринбург 2013

## РЕФЕРАТ

1. Емельянова Юлия Валерьевна

Emelyanova Yulia Valerevna

2. Аннотация:

Представлены результаты исследования твердых растворов состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-x}$ , где  $\text{M} = \text{Er, In, W, Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe, Zr, La}$  ( $x=0.1-0.5$ ;  $\Delta x=0.1$ ). С помощью РФА, электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом определены области гомогенности твердых растворов, рассчитаны кристаллохимические параметры. Доказано, что независимо от соотношения  $\text{Bi} : \text{Nb}$  при росте количества допанта формируются две кубические фазы для ряда ниобатов висмута, одна из которых представляет собой твердый раствор на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $\delta$ - фаза), а вторая – твердый раствор на основе  $\delta$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\delta'$ -фаза). Электропроводность спеченных образцов исследована методом импедансной спектроскопии.

The results of studying solid solutions with the composition of  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{M} = \text{Er, In, W, Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$   $\text{Me} = \text{Fe, Zr, La}$  ( $x=0.1-0.5$ ;  $\Delta x=0.1$ ) are presented. XRD and electron microscopy with X-ray microanalysis are used to determine the homogeneity regions of solid solutions; crystallochemical parameters are calculated. It is shown that irrespective of the ratio of  $\text{Bi} : \text{Nb}$ , two cubic phases are formed at an increase in the dopant amount. One of these represents a solid solution based on  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $\delta$ -phase) and the second one is a solid solution based on  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\delta'$ -phase). Conductivity of sintered samples is studied using the impedance spectroscopy technique.

3. Ключевые слова: оксид висмута, кислород-ионные проводники, электрохимические устройства (busmuth oxide, oxygen-ion type conductivity, electrochemical devices )
4. Тема отчета: Создание новых кислородпроводящих твердых электролитов на основе оксида висмута (The formation of new oxygen-conductive solid electrolytes based on busmuth oxide)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>РЕФЕРАТ</b>	<b>2</b>
<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	<b>3</b>
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>6</b>
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	6
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	7
Система $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-x}$ , где $\text{M} = \text{Er}, \text{In}, \text{Y}, \text{W}$	10
Система $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{La}$	13
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>18</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	<b>20</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1</b>	<b>21</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2</b>	<b>23</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$a, b, c$  – параметры элементарной ячейки, Å

$x$  – мольная доля компонента

$T$  – температура, °C

$T_{пл}$  – температура плавления, °C

$\sigma$  – общая электропроводность, См×см<sup>-1</sup>

$l$  – толщина образца, см

$S$  – площадь платиновых электродов, см<sup>2</sup>

$\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>

$M$  – молекулярная масса, г/моль

$V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>

$Z$  – число формульных единиц

РФА – рентгенофазовый анализ

ЛКТР – линейный коэффициент термического расширения;

$R$  – омическое сопротивление, Ом;

$E_{акт.}$  – энергия активации проводимости;

СРЕ – постоянный фазовый элемент;

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема поиска подходящего материала основного компонента электрохимической ячейки - электролита, к настоящему времени не потеряла своей актуальности. В настоящее время в качестве материала электролита чаще всего применяется легированный диоксид циркония, который работает в области температур выше 900 С [1]. Например, стабилизированный иттрием диоксид циркония, YSZ ( $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ) имеет высокую кислород-ионную проводимость в области высоких температур, стабилен как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах, и не взаимодействует со всеми остальными компонентами устройства SOFC. Он также весьма распространен, относительно недорогой и легко формируется [2]. Для средне- и низкотемпературной области предлагаются материалы на основе оксида церия, замещенного гадолинием (CGO), твердые растворы на основе галлатов лантана и другие, а также большая группа висмутсодержащих соединений, включающая как непосредственно оксид висмута с добавлением разнообразных заместителей, так и ванадаты, вольфраматы, ниобаты висмута и их твердые растворы [3]. Несмотря на многочисленные исследования в этой области на данный момент лучшего материала, чем допированный оксид висмута, пока не найдено [4]. Проводимость  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на один – два порядка больше, чем проводимость YSZ. В области средних температур при использовании YSZ происходит восстановление материала электролита, что ведет к проблемам в эффективности работы ячейки. Кроме того, по сравнению с оксидом висмута, синтез твердых электролитов на основе ZrO<sub>2</sub> требует более высоких температур. Основная трудность, препятствующая широкому применению оксида висмута в высокотемпературных топливных элементах и газовых сенсорах - это его неустойчивость к действию восстановительных атмосфер при низком парциальном давлении кислорода [5].

Оксид висмута существует в четырех полиморфных модификациях  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$  – фазах. Проводимость Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается на 3 порядка при структурном переходе  $\alpha > \delta$  при 1002 К. При охлаждении структурная модификация проходит через стадии образования промежуточных  $\beta$ -,  $\gamma$  - фаз, и температура перехода понижается на 80-90 К. Проводимость  $\alpha$  -фазы преимущественно электронная, при переходе в  $\delta$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резкое увеличение проводимости происходит за счет увеличения концентрации кислородных вакансий. Причины такого поведения авторы [5] объясняют следующими фактами: (1) в фазе с флюоритоподобной структурой 1/4 позиций кислорода является вакантной; (2) электронная структура Bi<sup>3+</sup> характеризуется наличием 6s<sup>2</sup> неспаренной электронной пары, что приводит к высокой поляризуемости катионной подрешетки, и в свою очередь обеспечивает повышенную подвижность ионов кислорода;

(3) у катиона  $\text{Bi}^{3+}$  имеется способность к образованию высоко разупорядоченного кислородного окружения. Кроме того, еще одним преимуществом для электрохимического применения является тенденция  $\text{Bi}^{3+}$  обеспечивать диссоциацию молекул кислорода.

Фаза  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  со структурой флюорита устойчива только в узком температурном диапазоне и может быть стабилизирована при комнатной температуре путём замещения висмута различными катионами, такими как Nb, Y, Ta, редкоземельные элементы [4,5]. Изменение содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в соотношении  $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Nb}_2\text{O}_5$  приводит к формированию различных типов структур. Соединения с соотношением Bi:Nb от 2:1 до 4:1 идентифицированы как флюоритоподобные [6]. Если мольное отношение меньше, чем 3:1, то наряду с рефlekсами флюоритной фазы появляются рефlekсы, указывающие на наличие небольшого количества  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . Если же мольное отношение больше, чем 3:1, наблюдаются только линии кубической фазы, но с очевидным уширением дифракционных пиков, особенно в больших углах. В случае, когда отношение равно 4:1, происходит расщепление всех пиков, что говорит о сосуществовании двух флюоритоподобных фаз:  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $a=5.479 \text{ \AA}$ ) и  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $a=5.648 \text{ \AA}$ ), который стабилизируется при комнатной температуре, возможно, из-за наличия небольших количеств  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ниобат висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , по мнению [7], является кислородно-ионным проводником, проводимость которого составляет  $5 \times 10^{-4} \text{ См/см}$  при 873 К. Ниобат  $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$  ( $\text{Bi}_{3.5}\text{NbO}_{7.75}$ ) согласно [8] обладает значительной электронной проводимостью при низких температурах ( $\leq 873 \text{ К}$ ). Электронная проводимость, как полагают авторы, связана с присутствием малого количества ионов  $\text{Nb}^{4+}$ , расположенных в цепях из полиэдров ниобий-кислород, и с электроном, прыгающим по этим цепочкам. Разрушения цепей можно достичь с помощью добавления атомов иттрия, что приводит к значительному уменьшению электронной проводимости и получению практически ионных проводников. В работах [9,10] для составов  $\text{Bi}_{3.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7.75-x}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ ) и  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) показано, что во всем концентрационном диапазоне происходит формирование непрерывного ряда твердых растворов.

Описаны ниобаты висмута, допированные вольфрамом или молибденом, например,  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_{15.5+x}$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ) [10]. По данным РФА выше  $x=0.2$  происходит формирование второй фазы, содержание которой при увеличении  $x$  растет. Псевдокубическая структура для твердого раствора  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_{15.7}$  соответствует структуре матричного состава  $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$ . На температурной зависимости проводимости в диапазоне 873 – 923 К замечен перегиб, отвечающий аналогичному перегибу на

зависимости параметра ячейки от температуры, что, как предполагают, связано с перераспределением ионов в данной системе.

При допировании оксида висмута оксидом иттрия образуется область твердых растворов на основе высокотемпературной  $\delta$ -фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [11,12]. При допировании более 25% иттрия температурные зависимости проводимости имеют прямолинейный вид [12]. Однако для образцов с меньшим содержанием иттрия наблюдается скачок, соответствующий фазовому переходу и значительный гистерезис (порядка  $50\text{--}100^\circ$ ) между циклами нагревания и охлаждения. В работе [13] характер разупорядочения в твердых растворах  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  объяснен электронным строением  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ :  $\text{Y}^{3+}$  имеет заполненную оболочку, а  $\text{Bi}^{3+}$  - свободную пару электронов, вследствие чего для  $\text{Y}^{3+}$  характерно постоянное координационное окружение, а окружение  $\text{Bi}^{3+}$  может меняться. Авторы считают, что введение  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приводит к образованию в твердом растворе микродоменов с  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -подобным анионным упорядочением, что влечет за собой уменьшение дефектности  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и его стабилизацию. Таким образом, изовалентное замещение висмута на иттрий в ниобате висмута может способствовать стабилизации флюоритоподобной модификации, а гетеровалентное замещение в подрешетке ниобия - увеличению концентрации кислородных вакансий.

В [9] проведено замещение ниобия на вольфрам с образованием  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ . Установлено, что  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$  обладает дефектным типом структуры флюорита с очевидным упорядочением в кислородно-ионной подрешетке. Замещение  $\text{Nb}^{5+}$  на  $\text{W}^{6+}$  сокращает концентрацию ионов кислорода и приводит к возрастанию взаимодействия пары допант - вакансия и, отсюда, к меньшей подвижности дефектов. Поэтому значения проводимости для  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$  ( $\sigma_{300} = 3.07 \times 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) оказались меньше, чем для  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $\sigma_{300} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ). В работе [7] были исследованы твердые растворы с избытком висмута в своей подрешетке общего состава  $\text{Bi}_{3+x}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1+3x/2}$ , где  $x=0.0, 0.5, 1.0, 2.0$ . Образцы также обладают кубической структурой флюорита с пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Аррениусовские графики проводимости могут быть разделены на две области с различными энергиями активации и переходом при температуре между  $600$  и  $700^\circ\text{C}$ . Энергия активации возрастает с повышением температуры и уменьшается при увеличении содержания висмута. Проводимость при  $300^\circ\text{C}$  показывает значительное увеличение с повышением содержания висмута и, соответственно, возрастанием числа вакансий ионов кислорода. При исследовании твердых растворов состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) с замещением ниобия на цирконий – элемент меньшей валентности обнаружено появление при увеличении концентрации допанта  $\delta'$ -модификации – кубической фазы, характеризующейся большими параметрами ячейки [14]. Расширение структуры приводит

к тому, что  $\delta'$ -фаза является более подходящей для движения  $O^{2-}$  и показывает значения электропроводности того же порядка значений, что и  $\delta$ - $Bi_2O_3$ .

Образование твердых растворов в подобной системе  $Bi_3NbO_7 - Bi_3YO_6$  было рассмотрено в [9]. Для соединений с общей формулой  $Bi_3Nb_{1-x}Y_xO_{7\pm\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) значение проводимости в низкотемпературной области и энергия активации возрастают при росте  $x$ . Первый эффект связан с увеличением концентрации вакансий иона кислорода, в то время как последний - с перераспределением вакансий иона кислорода, что было определено с помощью нейтронной дифракции.

Как следует из обзора литературы, многокомпонентные сложнооксидные фазы на основе соединений висмута показывают неплохие значения кислородно-ионной проводимости, особенно при допировании исходных фаз различными элементами. Однако, несмотря на значительный интерес исследователей к проблеме получения материалов, обладающих одновременно высокой кислородной проводимостью и хорошей стабильностью, до сих пор не найдены висмутсодержащие оксидные материалы, в полной мере удовлетворяющие этим условиям. Скудна информация по подбору подходящего катодного материала для висмутсодержащих электролитов. Таким образом, задача по созданию, модифицированию и исследованию особенностей состава, способов получения и физико-химических характеристик сложнооксидных висмутсодержащих электролитов является весьма актуальной как для фундаментальной науки, так и для практических целей в плане создания научно обоснованного подхода проектирования и производства новых материалов и устройств.



## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-x}$ , где  $\text{M} = \text{Er}, \text{In}, \text{W}$ ,  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{La}$  ( $x=0.1-0.5$ ;  $\Delta x=0.1$ ) синтезировали по стандартной керамической технологии в интервале температур 873-1123 К с шагом 50 К. В качестве исходных компонентов использовали оксиды соответствующих веществ с квалификацией ос.ч.  $\geq 99.5\%$ . Исходные вещества предварительно прокаливали в печи при температурах 873 К и 1273 К для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Промежуточные перетирания проводили в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Время выдерживания на каждой стадии 8 часов.

Состав продуктов контролировали с использованием РФА. Анализ был проведен с помощью рентгеновских автоматизированных дифрактометров DRON-3 и D8 ADVANCE в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов  $2\theta=20-60$  градусов со скоростью 2 градуса в минуту. Для расчета параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры использовали программные пакеты: «FPeaK», «Celref», FullProf. Морфологию поверхности и локальный химический состав спеченных брикетов изучали с помощью электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6390LA). Размеры частиц определяли с помощью анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Исследование образцов путём снятия спектров ИК-Фурье было выполнено на спектрометре Nicolet 6700 в ближней и дальней ИК-области методом нарушенного полного внутреннего отражения. Микроскопические исследования выполняли с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA. Дилатометрический анализ выполнен с помощью дилатометра DIL 402 C Netzsch при скорости нагрева 2 градуса в минуту, в интервале температур 290-920 К. Объемную плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000) в интервале температур 1073-573 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-x}$ , где  $\text{M} = \text{Er}, \text{In}, \text{Y}, \text{W}$ .

Согласно результатам РФА образуется достаточно узкая область твердых растворов на основе ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  при допировании подрешеток висмута и ниобия, или только ниобия выбранными катионами. Границы областей гомогенности твердых растворов приведены в табл. 1 (прил.1).

При концентрации допанта до  $x=0.1$  образуется смесь тетрагональной и кубической модификаций  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  с преобладанием последней. За пределами области гомогенности для всех серий твердых растворов кроме системы с эрбием  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  (во всем исследованном концентрационном интервале образуется непрерывный ряд твердых растворов с кубической модификаций  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ) зафиксировано наличие  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . Кроме того, на рентгенограммах образцов с вольфрамом при концентрации допанта  $x \geq 0.3$  наблюдается расщепление линий, свидетельствующее, согласно [5], о появлении второй флюоритоподобной фазы. Параметр элементарной ячейки ( $a \sim 5.5 \text{ \AA}$ ) этой фазы немного больше, чем у основной фазы ( $a \sim 5.45 \text{ \AA}$ ). Количество этой фазы с ростом концентрации допанта увеличивается. Аналогичную картину наблюдали [15] для  $\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5\pm\delta}$ , где с помощью электронно-микроскопических и прецизионных рентгенографических исследований было установлено, что независимо от соотношения  $\text{Bi}:\text{Nb}$  при росте количества допанта формируются две кубические фазы. Одна из них представляет собой твердый раствор на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $\delta$ -фаза), а вторая – твердый раствор на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $\delta'$ -фаза). В табл. 2 в качестве примера приведены значения параметров элементарной ячейки для  $\delta$ - и  $\delta'$ -фазы ниобата висмута с различными допантами.

Дополнительным доказательством образования твердого раствора являются данные электронной микроскопии (на примере состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ ). Как видно из рисунка 1 (прил.2), поверхность и скол спеченного брикета однородные, без примесей, размер и форма зерен различна, межзеренная область чистая, контрастность определяется топографией поверхности образца. Точечный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ скола брикета и поверхности этого же брикета показал, что определенное соотношение металлических компонентов  $\text{Bi}:\text{Nb}:\text{W}=2.8:1:0.2$  неплохо соотносится с номинальным составом.

Оценка размера частиц синтезированных порошков показала, что средний размер частиц для всех составов находится в диапазоне 0.5-40 мкм. Максимум распределения приходится на среднее значение 10 мкм.

Для исследования электропроводности порошки твердых растворов были спрессованы и спечены в брикеты. Для оценки плотности спекания брикетов проведена оценка объемной плотности и полной пористости керамики. Пористость керамики практически для всех образцов не превышает 7%.

Электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 1073–573 К. Измерения проводили двухконтактным методом с платиновыми электродами. Типичные годографы импеданса на примере образца  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$  при различных температурах приведены на рисунке 2 (прил.2). Как видно, форма зависимости меняется при изменении температуры. В ходе охлаждения годограф постепенно принимает вид четкого полукруга, что мы и можем наблюдать при 723 К. Эквивалентную схему ячейки, соответствующей протеканию процессов в определенном температурном интервале, подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Полученный вид зависимости при 1023 К можно описать эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , к последнему же в свою очередь параллельно присоединен элемент CPE1.  $R_1$  - это объемное сопротивление, отвечающее за реакции, протекающие во всем объеме исследуемого образца.  $R_2$  – зернограничное сопротивление, ответственное за реакции, происходящие на границах зерен. Элемент постоянной фазы (CPE) является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса обширного класса электрохимических систем. Этот элемент может отражать как экспоненциальное распределение параметров данной электрохимической реакции, связанной с преодолением энергетического барьера при переносе заряда и массы, так и импедансное поведение, вызванное фрактальной структурой поверхности исследуемого электрода. С другой стороны, может и описывать более сложные процессы.

Вид годографа, полученного при 723 К, можно описать с помощью эквивалентной схемы, состоящей из соединенных параллельно сопротивления  $R_1$  и элемента CPE1. В данном случае  $R_1$  – общее сопротивление образца, так как при низких температурах уже нельзя разграничить реакции, протекающие в объеме образца и на границах зерен.

По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей электропроводности. Полученные данные представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности в аррениусовских координатах (Рис. 3, прил.2). Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов имеет вид, типичный для кубической модификации ниобата висмута.

Для системы  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  наблюдается общее увеличение значения электропроводности до  $x=0.3$ . При  $x=0.4$  происходит падение измеряемой величины, возможно, связанное с появлением второй кубической фазы. А при  $x=0.5$  электропроводность увеличивается, так как вторая кубическая фаза  $\text{Bi}_{1.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_{3.30}$  количественно преобладает и имеет более высокие значения электропроводности. Для системы же с эрбием в качестве замещающего компонента общее увеличение значения электропроводности наблюдается до  $x=0.4$ .

В целом электротранспортные характеристики  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  несколько ниже, чем у  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , что согласуется с литературными данными [5]. Рассматривая систему  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  можно сказать о том, что двойное допирование не приводит к улучшению электротранспортных свойств и даже способствует понижению значений электропроводности. Электротранспортные характеристики же твердых растворов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$  на порядок выше, чем для всех остальных исследуемых систем.

Таким образом, в работе показана возможность образования твердых растворов с замещением как по подрешетке ниобия, так и по обеим подрешеткам  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  при малых концентрациях допанта, кристаллизующихся в кубической структуре флюорита (Пр.гр.  $Fm3m$ ). Однако такой прием не приводит к улучшению электротранспортных свойств. Среди всех исследованных серий твердых растворов для дальнейшего исследования наиболее интересной представляется серия с эрбием в качестве замещающего компонента (наиболее широкая область гомогенности в пределах серии, электропроводящие характеристики находятся на уровне лучших представителей кислород-ионных проводников на основе оксида висмута.)

## СИСТЕМА $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , ГДЕ ME- Fe, Zr, La.

Образцы твёрдых растворов состава  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5\pm\delta}$  где  $\text{Me}=\text{Fe}$  и  $\text{Zr}$ , и  $x=0.1-1.0$  синтезированы по стандартной керамической технологии и методом ПСК. Твёрдые растворы  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , где  $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Zr}, \text{La}$  синтезированы только по стандартной керамической технологии. По результатам РФА установлены границы областей гомогенности твёрдых растворов. Область гомогенности для  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$  с железом ограничена составом  $x=0.2$ . Все соединения кристаллизуются в кубической структуре флюорита (Пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). За пределами области гомогенности образуются  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  и  $\text{BiFeO}_3$ . Для серии с цирконием, в отличие от серии с железом, независимо от метода синтеза, при росте концентрации допанта на рентгенограммах наблюдаются рефлексы второй кубической фазы с большим параметром кристаллической решётки. Обе фазы кристаллизуются в кубической структуре флюорита. Таким образом, область гомогенности серии  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{15.5\pm\delta}$  ограничена значением  $x=0.3$ . Для выявления состава второй фазы проведены прецизионные рентгенографические и электронно-микроскопические исследования. Уточнение параметров элементарной ячейки выполнено на примере  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5\pm\delta}$ . По данным РФА образец  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  представляет собой смесь двух фаз: предположительно двух твёрдых растворов на основе  $\text{Bi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{1.75}$  ( $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ) (Пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a=5.465\text{\AA}$ ) с различным содержанием иттрия и циркония.

Поскольку рентгенографически катионы  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$  и  $\text{Nb}^{+5}$  неразличимы, то первоначальные предположения о составе этих фаз были сделаны на основе анализа параметров элементарных ячеек:  $a_1=5.4660(1)\text{\AA}$  (фаза I),  $a_2=5.4980(1)\text{\AA}$  (фаза II). Исходя из соотношения ионных радиусов катионов в одинаковом окружении  $r_{\text{Nb}^{+5}} (0.64\text{\AA}) < r_{\text{Zr}^{+4}} (0.72\text{\AA}) < r_{\text{Y}} (0.90\text{\AA})$  и близости параметров фазы I и  $\text{Bi}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ , было сделано предположение, что она обогащена ниобием, тогда как фаза II содержит и ниобий, и цирконий. Уточнение проводили для Пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ , в которой атомы Bi, Y/Zr/Nb занимают позиции 4a (0,0,0), а кислород – позиции 32f (0.3, 0.3, 0.3) и 48i (0.5, 0.2, 0.2) [9]. Результаты уточнения представлены в таблице 3.

Они не опровергают сделанные предположения, но для точного ответа на вопрос о составе фаз проведен рентгеновский энергодисперсионный анализ образца. По результатам анализа поверхности и объема образца  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  подтверждена неоднородность химического состава, наблюдается незначительное насыщение одной фазы висмутом, а другой ниобием. Из данных следует, что фаза I – это твердый раствор состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{O}_{7-\delta}$ . Фаза II состава  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.23}\text{Zr}_{0.07}\text{O}_{3.30-\delta}$  обогащена по содержанию висмута. Таким образом, при росте количества допанта в  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5\pm\delta}$

формируются две кубические фазы, одна из которых представляет собой твердый раствор на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , а вторая – твердый раствор на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Для изучения устойчивости сосуществующих фаз были проведены высокотемпературные исследования в интервале 303-1073 К с шагом по температуре 10 градусов. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек сосуществующих фаз представлены на рис.4 (прил.2) и описываются уравнениями

$$a_1(T) = 5.4652 + 3.239 \times 10^{-5}T + 3.604 \times 10^{-8}T^2 \quad (1)$$
$$a_2(T) = 5.4971 + 3.143 \times 10^{-5}T + 5.571 \times 10^{-8}T^2 \quad (2).$$

Очевидно, что коэффициенты термического расширения обеих фаз близки. Единственным отличием является область 973-1073 К, в которой для фазы II наблюдается аномалия параметров элементарной ячейки, связанная с началом распада: по данным РФА выше 973 К наблюдается появление фазы  $\text{Bi}_{12}\text{Nb}_{0.29}\text{O}_{18.7+x}$  и одновременное падение интенсивностей рефлексов фазы II. Рефлексы всех трех фаз для номинального состава  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5-\delta}$  при 1073 К отмечены на рисунке 5.

Методом ИК-спектроскопии оценены частотные характеристики группировок металл-кислород кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5\pm\delta}$  в ближней и дальней ИК-области (таблица 4 прил.1).

Результаты свидетельствуют о преимущественно тетраэдрической координации атомов висмута по кислороду, и преимущественно октаэдрической координации ниобия по кислороду, что согласуется со структурными исследованиями. Частота основных колебаний тетраэдров  $\text{BiO}_4$  и октаэдров  $\text{NbO}_6$  немного уменьшается с ростом концентрации допанта – циркония, что свидетельствует об ослаблении связей металл-кислород при введении допанта и искажении полиэдров. Это не противоречит данным работ [9, 10] согласно которым координационное число катиона висмута в структуре может изменяться от 4.5 (при полной заселённости 32f позиций кислорода) до 6 (при полной заселенности 8с позиций). Более значительное изменение величины  $\nu_s(\text{BiO}_4)$  по сравнению с  $\nu_s(\text{NbO}_6)$ , кроме того, косвенно может указывать на появление фазы II и подтверждать выводы из рентгенографических исследований. Это следует из того факта, что структура фазы II ближе к идеальной флюоритной структуре  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , в которой висмут имеет октаэдрическую координацию по кислороду.

Оценка размеров частиц порошков, полученных разными методами, с помощью лазерного светорассеяния показала, что средний размер зерен порошков лежит в интервале 0.5-50 мкм и не зависит от метода синтеза. Максимум распределения приходится в области 10 мкм.

Для исследования электропроводности порошки твердых растворов были спрессованы и спечены в брикеты. Для оценки плотности спекания брикетов измерена объемная плотность и полная пористость керамики. Плотность керамики для всех образцов находится в диапазоне 84-87%. Проверку образцов на наличие структурных фазовых переходов и температур, при которых они происходят, проводили методом дилатометрического анализа. Прямолинейный характер зависимости линейных размеров образца от температуры свидетельствует об отсутствии фазовых переходов (рисунок 6). По данным дилатометрии рассчитаны средние коэффициенты линейного расширения образцов, составившие  $11.7 \cdot 10^{-6} - 11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Исследования температурной зависимости электропроводности  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_{15.5 \pm \delta}$  проводили в интервале температур 1048-523 К методом импедансной спектроскопии. В одном случае в качестве электродов использовали Pt, в другом для уменьшения перенапряжения на электродах - композитные электроды состава  $2\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3:1\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5 \pm \delta}$  для серии с железом и  $2\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3:1\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5 \pm \delta}$  - для серии с цирконием.

Для выявления возможного взаимодействия материала электролита и электрода проведены термические отжики их смесей. Для этого порошок  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  был перемешан с  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5 \pm \delta}$  (либо  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5 \pm \delta}$ ) в соотношении 1:1 и затем прокален при температуре 923 – 1073 К с шагом 50 К и выдержкой при каждой температуре 8 часов. Рентгенограммы смесей на примере системы с допантом-железом представлены на рисунке 7 (прил.2). При температуре 1023 К наблюдается появление дополнительных пиков, отвечающих  $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.36}$  - продукту реакции взаимодействия электролита с материалом электрода. Таким образом, использование манганитов лантана-стронция в качестве электродов для ниобатов висмута при температурах  $\geq 1023 \text{ K}$  нежелательно, так как это может привести к понижению проводимости и уменьшению времени работы ячейки.

Типичные годографы импеданса на примере ячеек на основе  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5 \pm \delta}$ , синтезированного методом ПСК, и  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5 \pm \delta}$ , синтезированного твердофазным способом, с платиновыми электродами при различных температурах, приведены на рисунке 8. Как видно, форма зависимости меняется при изменении температуры. При низких температурах на высоких частотах наблюдается деформированный полукруг, состоящий как минимум из двух полуокружностей. При повышении температуры зависимости сглаживаются.

Эквивалентную схему ячейки, соответствующей протеканию процессов в определенном температурном интервале, подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Полученный вид зависимости на примере  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  при 623 К (рис. 8а) можно описать эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , к которым параллельно присоединены элементы CPE1 и CPE2. Исходя из величин CPE1-T и CPE2-T, равных  $10^{-11}$  и  $10^{-9}$  Ф соответственно, высокочастотный полукруг годографа отвечает объемной проводимости образца, а низкочастотный - описывает блокирующий эффект границ зерен. Общую проводимость поликристаллического образца в этом случае рассчитывали, исходя из суммы  $R_1+R_2$ . Из-за узкого температурного интервала, в котором можно выделить зернограничную составляющую, разделения общей проводимости на объемную и зернограничную компоненты в целом не проводили.

При повышении температуры высокочастотные полуокружности вырождаются. В этом случае схема может представлять собой последовательное соединение сопротивления и элементов Войта. На рис. 8б (прил.2) приведен пример годографа при 973 К для  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$ . В этом случае сумме объемного и межзеренного сопротивлений отвечает сопротивление  $R_1$ , из которого рассчитывали общую проводимость образцов при высоких температурах.

Из импедансных измерений для всех исследованных систем, как однофазных составов, так и составов с примесями, построены температурные зависимости проводимости (рис 9-11, прил.2). Зависимости имеют прямолинейный вид, что ещё раз подтверждает отсутствие фазовых переходов у твердых растворов на основе ниобата висмута. Значение энергии активации составляет величину 0.9-1.1 эВ. Из приведенных зависимостей видно, что наибольшей проводимостью обладают образцы с высокой концентрацией примесной фазы. Так как фаза II является твердым раствором на основе высокопроводящей  $\delta$ -модификации оксида висмута, вероятно, её присутствие приводит к увеличению общей электропроводности образцов.

Также было установлено, что при использовании композитных электродов величина электропроводности выше на порядок, чем с использованием платиновых электродов. Такие результаты могут быть вызваны рядом причин: отсутствием поправок на толщину композитного покрытия образца, недостатками двухконтактного метода измерения импеданса. Данный метод не позволяет полностью исключить вклад электродного сопротивления. Процессы на границе электрод-электролит так же являются спорными. Добавление ионпроводящего компонента в материал электрода



предположительно должно привести к увеличению трёхфазной границы, но до сих пор существуют разногласия по поводу того, какая добавка и в каких количествах способна максимально улучшить характеристики электрода.

Таким образом, показано наличие взаимодействия манганита лантана-стронция с  $\text{Bi}(\text{Y})\text{Nb}(\text{Me})\text{OX}$  при температурах 1023 К и выше. При температурах ниже температуры начала взаимодействия смена типа электрода (платины на композитный электрод) приводит к существенному изменению электрохимических характеристик системы электрод - электролит, что позволяет рекомендовать системы  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5\pm\delta}$  где  $\text{Me}=\text{Fe}$  и  $\text{Zr}$ , и  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , где  $\text{Me}=\text{La}$  для дальнейшего изучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен синтез образцов с общей формулой  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7-x}$ , где  $\text{M} = \text{Er}, \text{In}, \text{W}$ ,  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{15.5-x}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{La}$  ( $x=0.1-0.5$ ;  $\Delta x=0.1$ ). С помощью РФА установлены области гомогенности твердых растворов. Полученные образцы обладают кубической структурой  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (Пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Уточнение структуры ряда твердых растворов было выполнено методом Ритвельда. При этом на рентгенограммах, снятых с большим накоплением, были найдены дополнительные пики малой интенсивности, отнесенные к сверхрешеточному упорядочению.
2. Для образца  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5}$  проведено уточнение параметров ячейки и выполнены высокотемпературные рентгенографические исследования. Для фазы II выявлена аномалия параметров элементарной ячейки, связанная с началом распада: по данным РФА выше  $700^\circ\text{C}$  наблюдается появление фазы  $\text{Bi}_{12}\text{Nb}_{0.29}\text{O}_{18.7+x}$ .
3. Исследованы физико-химические характеристики синтезированных соединений. Обнаружено, что средний размер частиц порошков  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{W}$ ) несколько меньше и находится в диапазоне 3-9 мкм, а у остальных серий твердых растворов – в области 10 мкм. Были изучены ИК-спектры образцов и определены характеристические частоты валентных колебаний  $\text{Bi} - \text{O}$ ,  $\text{Nb} - \text{O}$ . В области  $200 - 400\text{cm}^{-1}$  обнаружены колебания связей в полиэдрах  $\text{BiO}_6$ ,  $\text{MeO}_6$ . Оцененная плотность спекания брикетов выше 90%. Наименьшей пористостью ( $< 3\%$ ) обладают соединения, содержащие железо.
4. Была исследована морфология поверхности и определен локальный химический состав спеченных образцов ряда твердых растворов с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Анализ полученных микроизображений показал, что образец состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$  является однофазным, в то время как в брикете  $\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{6.9}$  найдены пористые включения примесной фазы, обогащенной цирконием, общая доля которой не превышает 5%. Для серии с цирконием подтверждена неоднородность по химическому составу. Фаза I является твердым раствором на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , Фаза II обогащена висмутом ( $\text{Bi}:\text{Nb}(\text{Zr})=17:3$ ), внедрение циркония в неё затруднено.
5. Методом дилатометрии исследована термическая устойчивость керамики. По данным дилатометрии рассчитаны средние коэффициенты линейного расширения образцов. Для образца  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  КТР составляет  $11.77 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а для  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  –  $11.68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
6. Электропроводность образцов была изучена методом импедансной спектроскопии с использованием платиновых электродов. Полученные графики температурной

зависимости электропроводности имеют прямолинейный вид, характерный для кубической модификации  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . При этом лучшие электротранспортные свойства проявляют твердые растворы при замещении 3:1 на европий  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ .

7. Электропроводность твердых растворов  $\text{Bi}(\text{Y})\text{Nb}(\text{Me})\text{OX}$  исследована методом импедансной спектроскопии, используя платиновые электроды и электроды состава  $2\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3:1\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  для серии с железом и  $2\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3:1\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  для серии с цирконием. Увеличение проводимости наблюдаются для составов с высоким содержанием допанта, что может быть обусловлено большим содержанием примесной фазы. Установлено, что величина проводимости при использовании композитных электродов выше на порядок чем с использованием платиновых электродов. Доказано наличие взаимодействия электродов на основе манганита лантана-стронция с  $\text{Bi}(\text{Y})\text{Nb}(\text{Me})\text{OX}$  при температурах выше  $750^\circ\text{C}$ , определен состав продуктов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger. Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity// Journal of the European Ceramic Society. 1999. Vol.19. P1801-1826.
2. R. Mark Ormerod. Solid oxide fuel cells // The Royal Society of Chemistry. 2003. Vol.32. P. 17-28.
3. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review// Solid State Ionics. 2004. Vol.174. P.135– 149.
4. E. Capoen, G. Nowogrocki, R.J. Chater, S.J. Skinner, J.A. Kilner, M. Malys, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier. Oxygen permeation in bismuth-based materials //Solid State Ionics. 2006. Vol.177. P. 483 – 492.
5. Shuk P., Wiemhofer H.-D., Guth U., Gopel W., Greenblatt M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Solid State Ionics. 1996. Vol. 89. P. 179-196.
6. Castro A., Aguado E., Rojo J.M., et al. // Materials Research Bulletin. 1998. V. 33. P. 31.
7. Borowska-Centkowska A., Kario A., Krok F., et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 1750.
8. Małys M., Hołdyskiewska M., Krok F., et al. // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 16.
9. Abrahams I., Kozanecka-Szmigiel A., Krok F., et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1761.
10. Krok F., Abrahams I., Kario A., et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 172.
11. Watanabe A., Kikuchi T. // Solid State Ionics. 1986. V. 21. P. 287.
12. Takahashi T., Iwahara H., Arao T. // J. Appl. Electrochem. 1975. V. 5. P. 95.
13. Battle P.D., Gattow G., Heap J.W., Moroney L.M. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 8.
14. Krok F., Abrahams I., Wrobel W., Chan S.C.M., Kozanecka A., Ossowski T., Dygas J.R. A new highly conducting fluorite phase in the bismuth–zirconium–niobate system // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 335
15. О.С. Каймиева, О.А. Тарасова, А.Н. Шатохина, Е.С. Буянова, М.В. Морозова, В.М. Жуковский. Структурные и транспортные характеристики замещенных ниобатов висмута. // Электрохимия. 2013. № 7

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1. Области гомогенности твердых растворов

Состав	Область гомогенности	
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{7\pm\delta}$	$x \leq 0.2$	
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7\pm\delta}$	$x \leq 0.5$	
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{7\pm\delta}$	$x \leq 0.1$	
$\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	$x \leq 0.1$	$y \leq 0.2$

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки для  $\delta$ - и  $\delta'$ -фазы ниобата висмута с различными допантами

Состав	$y$	$\delta$		$\delta'$	
		$a \pm 0.003, \text{\AA}$	$V \pm 0.08, \text{\AA}^3$	$a \pm 0.003, \text{\AA}$	$V \pm 0.08, \text{\AA}^3$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	0.1	5.462	162.94	-	-
	0.2	5.467	163.39	-	-
	0.4	5.480	164.59	5.518	168.00
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	0.1	5.464	163.14	-	-
	0.2	5.465	163.23	-	-
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	0.1	5.464	163.12	-	-
	0.2	5.463	163.03	-	-

Таблица 3. Уточнение структуры по методу Ритвелда для образца номинального состава  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5}$

Фаза I								
Пр.гр. $Fm-3m$					$a=5.4660(1) \text{\AA}, V=163.313(10) \text{\AA}^3$			
R-Bragg					2.42			
	Поз	Крат	$x$	$y$	$z$	Атом	Заселен	Вeq.
1	Bi	4	0	0	0	$\text{Bi}^{+3}$	0.7490(29)	1.18
2	Nb	4	0	0	0	$\text{Nb}^{+5}$	0.2337(22)	0.85
3	O1	32	0.293(2)	0.293(2)	0.293(2)	$\text{O}^{-2}$	0.23(1)	2.80

4	O2	48	0.50000	0.165(5)	0.165(5)	O <sup>-2</sup>	0.01(1)	2
Фаза II								
Пр.гр. <i>Fm-3m</i>					<i>a</i> =5.4980(1) Å, <i>V</i> =166.192(15) Å <sup>3</sup>			
R-Bragg					1.28			
	Поз	Крат	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Атом	Заселен	Вeq.
1	Bi	4	0	0	0	Bi <sup>+3</sup>	0.7605(21)	1.80
2	Y/Nb/Zr	4	0	0	0	Nb <sup>+5</sup>	0.2662(32)	1.57
3	O	32	0.312(3)	0.312(3)	0.312(3)	O <sup>-2</sup>	0.22(1)	1.8
4	O	48	0.50000	0.159(7)	0.159(7)	O <sup>-2</sup>	0.02(1)	2.3
GOF=1.25%; R <sub>exp</sub> =10.13%; R <sub>wp</sub> =12.68%; R <sub>p</sub> =9.27%								

Таблица 4 Характеристические полосы в ИК-спектрах BI(Y)Nb(Zr)OX, полученных раствором синтезом.

<i>x</i> (Zr)	$\nu_s(\text{BiO}_4)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_s(\text{NbO}_6)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu(\text{Bi-O})$ , см <sup>-1</sup>	
0.1	825	450	64	74
0.3	816	450	60	82
0.5	800	450	60	76
0.7	800	448	55	75
0.9	795	445	58	76

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2



Рис.1. Температурные зависимости электропроводности  $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

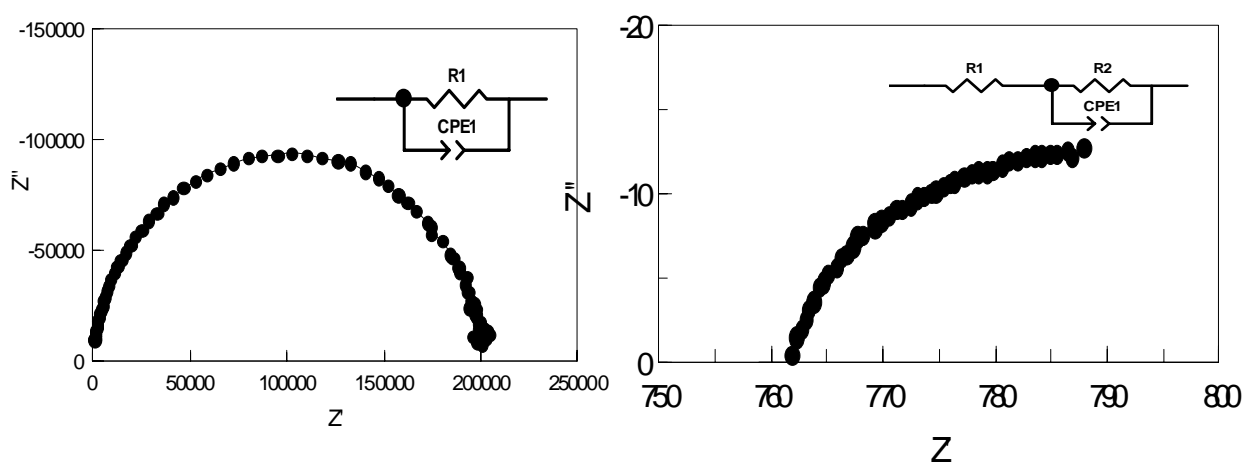


Рис.2. Температурные зависимости электропроводности  $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

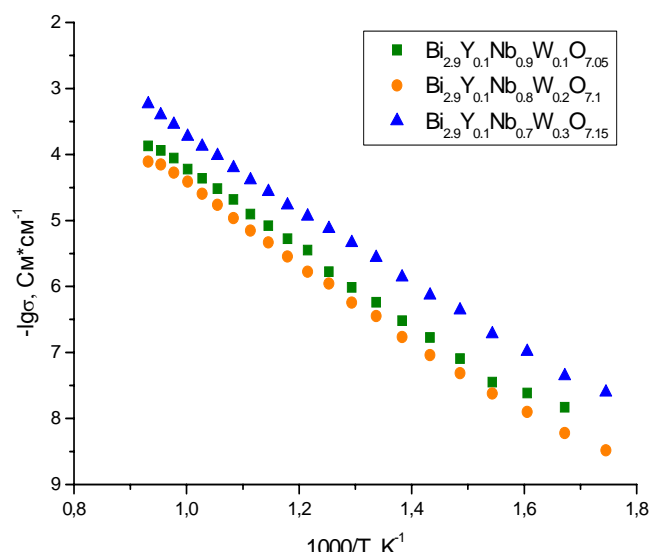


Рис.3. Зависимость электропроводности от температуры для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

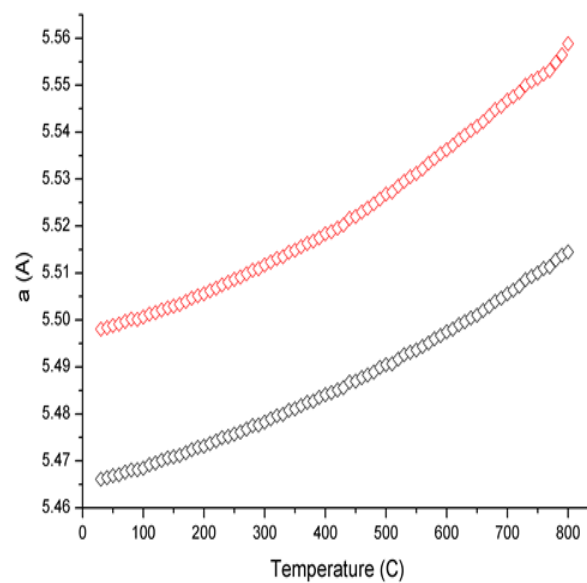


Рис.4. Температурная зависимость параметров решеток сосуществующих фаз: - красные – фаза II, черные – фаза I

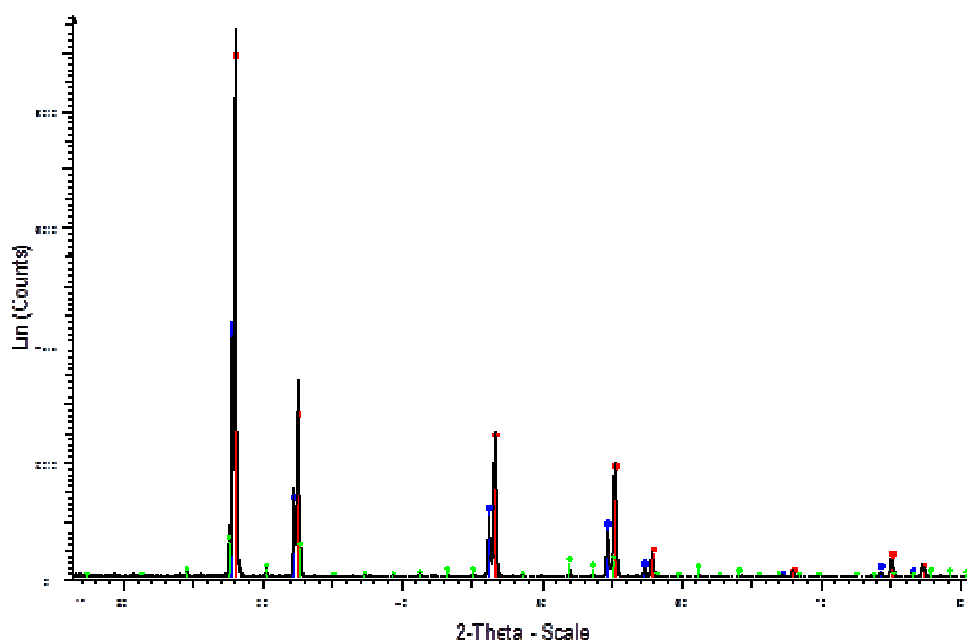


Рис. 5 - Дифрактограмма образца  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_{15.5-\delta}$  при  $800^\circ\text{C}$  (in situ): ■ – фаза I; ◆ - фаза II; ● –  $\text{Bi}_{12}\text{Nb}_{0.29}\text{O}_{18.7+x}$  (Пр.гр. J23,  $a=10.2607\text{\AA}$ )



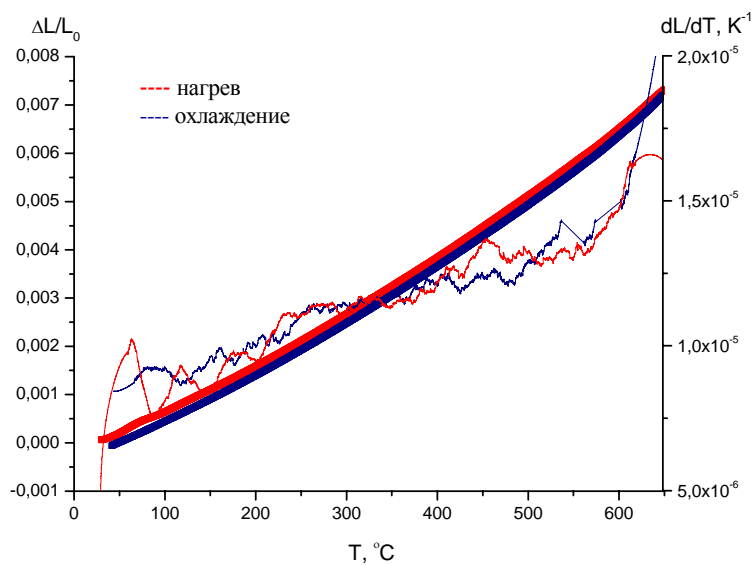


Рис. 6 Дилатометрическая кривая  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$

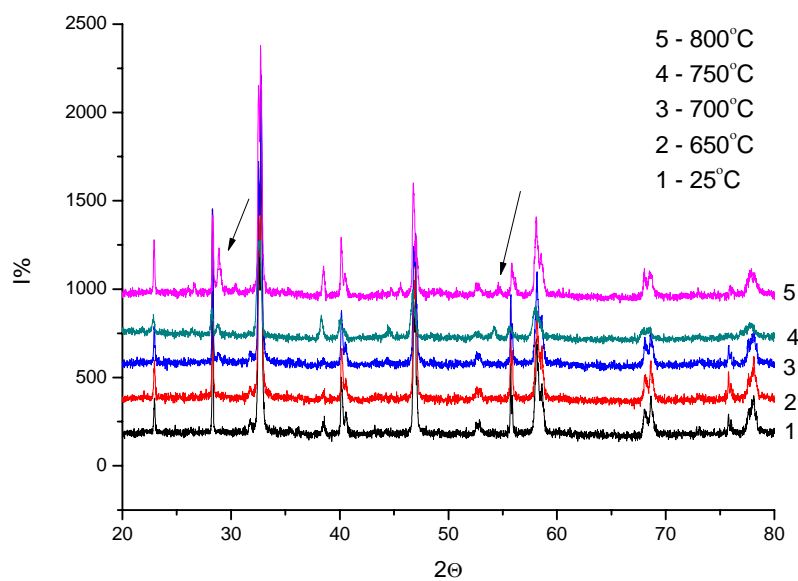
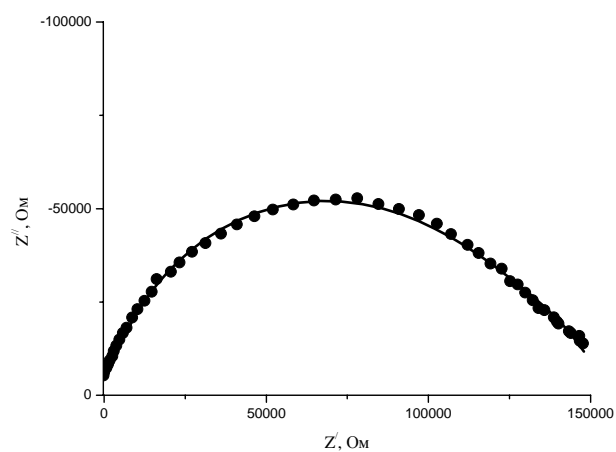
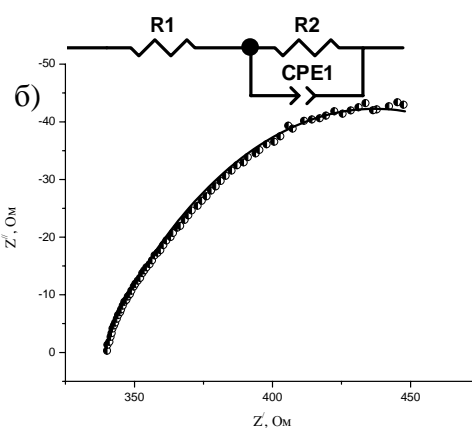


Рис. 7 Рентгенограммы смеси LSM -  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$  при различных температурах, Стрелками указаны рефлексы примесной фазы.



350°C состав 0.2 Fe платина



700°C состав 0.2 Zr платина

Рис. 8 Импедансные диаграммы и эквивалентные схемы к ним на примере ячейки на основе  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5\pm\delta}$ , синтезированного методом ПСК, с платиновыми электродами

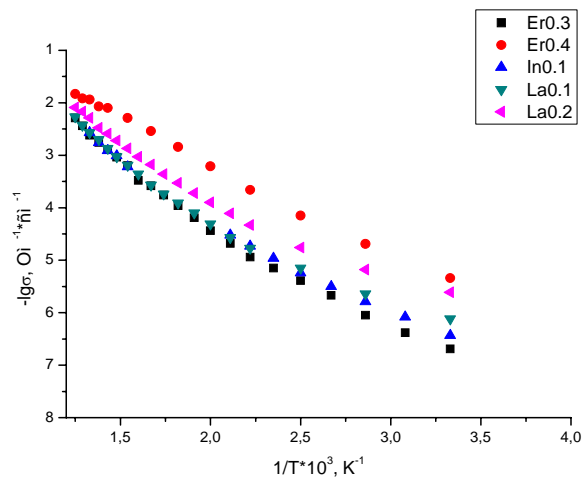


Рис. 9 - Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_{15.5\pm\delta}$  синтезированного по стандартной керамической технологии, с Pt электродами

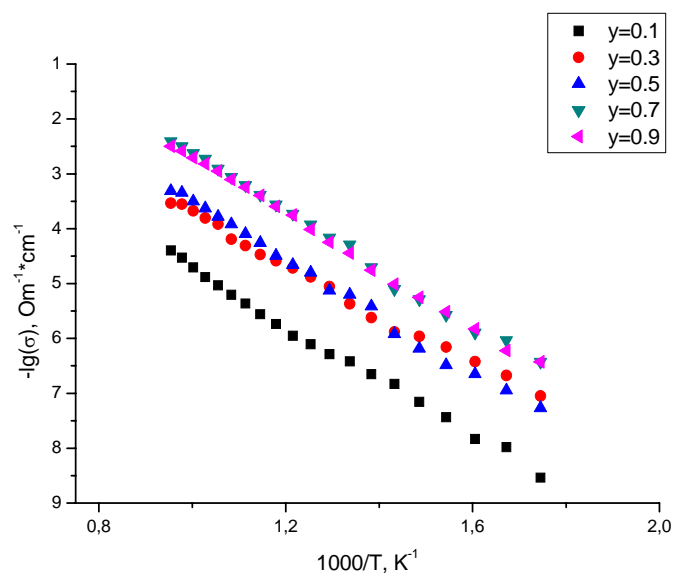


Рис. 10 - Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5\pm\delta}$  синтезированного по стандартной керамической технологии, с Pt электродами

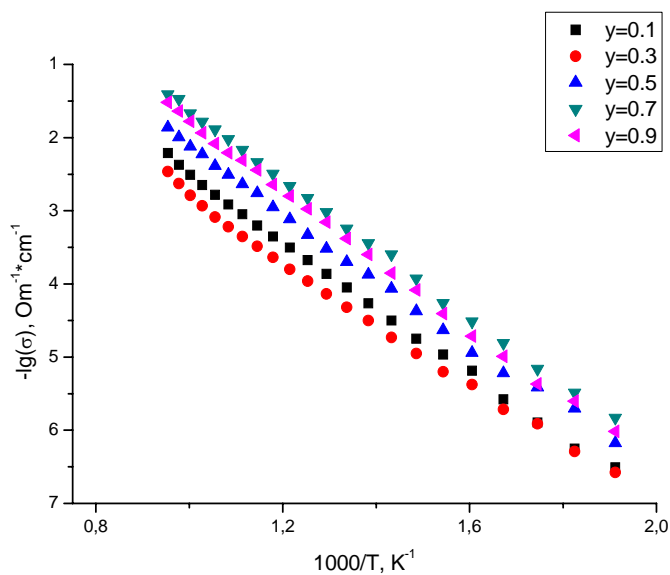


Рис.11 - Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{15.5\pm\delta}$  синтезированного методом ПСК, с композитными электродами